(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月24日(24.08.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/157670 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/133* (2010.01)
C01B 32/21 (2017.01) *H01M 4/36* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/003530

(22) 国際出願日： 2023年2月3日(03.02.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-022230 2022年2月16日(16.02.2022) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 長谷川 辰弥 (**HASEGAWA, Tatsuya**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 志藤 慶治 (**SHITO, Keiji**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 関 敬一 (**SEKI, Keiichi**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 重野 剛, 外 (**SHIGENO, Tsuyoshi** et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目５番１０号日伸ビル９階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** ORGANIC COMPOUND-COATED CARBON MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING SAME, NEGATIVE ELECTRODE, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 有機化合物被覆炭素材及びその製造方法、並びに負極及び二次電池

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a carbon material with which it is possible to obtain a secondary battery which exhibits excellent initial efficiency and high-speed charging properties. The present invention pertains to: an organic compound-coated carbon material obtained by coating a carbon material with an organic compound, wherein the calculated pore volume in a pore diameter range of 10-800nm, inclusive, when measured using a mercury porosimeter, is 0.10 mL/g or less; and a method for producing an organic compound-coated carbon material which includes a step (1) and a step (2). Step (1) is a step for applying pressure to a carbon material. Step (2) is a step for mixing the carbon material obtained in step (1) with an organic compound starting material.

(57) 要約：本発明は、初期効率と高速充電特性とに供に優れる二次電池を得ることが可能な炭素材を提供すること等を目的とする。 本発明は、炭素材を有機化合物で被覆してなる有機化合物被覆炭素材であって、水銀ポロシメータで測定された細孔径１０ｎｍ以上８００ｎｍ以下の範囲の積算細孔容積が０．１０ｍＬ／ｇ以下である、有機化合物被覆炭素材や、以下の工程（１）及び工程（２）を含む、有機化合物被覆炭素材の製造方法に関する。 工程（１）：炭素材を加圧する工程 工程（２）：工程（１）で得られた炭素材と有機化合物原料とを混合する工程

WO 2023/157670 A1

明　細　書

発明の名称 ：

有機化合物被覆炭素材及びその製造方法、並びに負極及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、有機化合物被覆炭素材及びその製造方法、並びに負極及び二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化に伴い、高容量の二次電池に対する需要が高まってきている。特に、ニッケル・カドミウム電池や、ニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度が高く、大電流充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池が注目されてきている。

従来、リチウムイオン二次電池の高容量化は広く検討されている。近年、リチウムイオン二次電池に対する更なる高性能化の要求が高まってきており、更なる高容量化、高入出力化、高寿命化、その他の特性向上が求められている。

[0003] 特許文献１には、初期効率、サイクル特性、急速充放電性などの特性を改善することのできるリチウムイオン二次電池用負極材料として、球形化黒鉛を等方的に加圧することによって、高密度化された等方性の高い黒鉛を含有するリチウムイオン二次電池用負極材料が提案されている。

[0004] 特許文献２には、高容量、且つ充放電負荷特性の良好な非水系二次電池用負極材として、表面官能基量Ｏ／Ｃ値が１％以上、４％以下である炭素材料（Ａ）に水溶性高分子（Ｂ）を添着した非水系二次電池用炭素材料（Ｃ）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００５－０５０８０７号公報

特許文献2：特開２０１１－１９８７１０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らの検討によると、特許文献１で開示されている負極材料は、有機化合物による被覆がないため、初期効率に劣るものであった。

特許文献２で開示されている炭素材料は、加圧処理がされていないため、内部細孔が低減されておらず、高速充電特性に劣るものであった。

[0007] 本発明は、初期効率と高速充電特性とに供に優れる二次電池を得ることが可能な炭素材を提供することを目的とする。本発明はまた、高性能な二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、炭素材を有機化合物で被覆してなり、特定の細孔径の積算細孔容積が所定値以下である有機化合物被覆炭素材が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明にかかる有機化合物被覆炭素材が前記効果を奏する理由については、次のように考えられる。

炭素材を有機化合物で被覆することで、炭素材が電解液と接触する面積が減少し、初期の充放電効率が向上する。また、積算細孔容積を所定値以下とすることで、細孔内部でのリチウムイオンの拡散が改善され、高速充電特性が向上する。

[0010] 本発明の要旨は以下のとおりである。

［１］ 炭素材を有機化合物で被覆してなる有機化合物被覆炭素材であって、水銀ポロシメータで測定された細孔径１０ｎｍ以上８００ｎｍ以下の範囲の積算細孔容積が０．１０ｍＬ／ｇ以下である、有機化合物被覆炭素材。

［２］ ＤＢＰ吸油量が、４６ｍＬ／１００ｇ以下である、［１］に記載の有機化合物被覆炭素材。

［３］ 前記炭素材が、天然黒鉛である、［１］又は［２］に記載の有機化合物被覆炭素材。

［４］ 前記有機化合物が、炭素材のベーサル面に被覆されている、［１］

～［３］のいずれかに記載の有機化合物被覆炭素材。

［５］　前記有機化合物が、ポリビニルアルコール系樹脂由来の化合物である、［１］～［４］のいずれかに記載の有機化合物被覆炭素材。

［６］　以下の工程（１）及び工程（２）を含む、有機化合物被覆炭素材の製造方法。

工程（１）：炭素材を加圧する工程

工程（２）：工程（１）で得られた炭素材と有機化合物原料とを混合する工程

［７］　前記炭素材が、天然黒鉛である、［６］に記載の有機化合物被覆炭素材の製造方法。

［８］　前記有機化合物原料が、ポリビニルアルコール系樹脂である、［６］又は［７］に記載の有機化合物被覆炭素材の製造方法。

［９］　前記工程（１）における加圧時の温度が、０℃以上６０℃以下である、［６］～［８］のいずれかに記載の有機化合物被覆炭素材の製造方法。

［１０］　集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを含み、該活物質層が、［１］～［５］のいずれかに記載の有機化合物被覆炭素材を含む、負極。

［１１］　正極、負極及び電解質を含む二次電池であって、該負極が、［１０］に記載の負極である、二次電池。

発明の効果

[0011]　本発明によれば、初期効率と高速充電特性に供に優れる二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012]　以下、本発明の内容を詳細に述べる。以下に記載する発明構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらの形態に特定されるものではない。

[0013]〔有機化合物被覆炭素材〕

本発明の有機化合物被覆炭素材は、炭素材を有機化合物で被覆してなる有

機化合物被覆炭素材であって、水銀ポロシメータで測定された細孔径１０ｎｍ以上８００ｎｍ以下の範囲の積算細孔容積が０．１０ｍＬ／ｇ以下である。

[0014] 本発明の有機化合物被覆炭素材は、好ましくは、本発明の有機化合物被覆炭素材の製造方法に従って、以下の工程（１）及び工程（２）を経て製造される。

工程（１）：炭素材（以下、「原料炭素材」と称す場合がある。）を加圧する工程

工程（２）：工程（１）で得られた炭素材（以下、「原料炭素材（ａ）」と称す場合がある。）と有機化合物原料とを混合する工程

[0015] 以下、本発明の有機化合物被覆炭素材の製造方法に従って、本発明の有機化合物被覆炭素材を説明する。本発明の有機化合物被覆炭素材は、何ら本発明の有機化合物被覆炭素材の製造方法により製造されたものに限定されない。本発明の有機化合物被覆炭素材は、上記の積算細孔容積を満たす有機化合物被覆炭素材であればよい。

[0016] ［工程（１）］

＜原料炭素材＞

原料炭素材は特に限定されるものではないが、例えば、以下のようなものが挙げられる。

[0017] ・原料炭素材の種類

原料炭素材の例としては、黒鉛から非晶質のものにいたるまで種々の黒鉛化度の原料炭素材が挙げられる。

商業的にも容易に入手可能であるという観点から、黒鉛又は黒鉛化度の小さい原料炭素（非晶質炭素）材が特に好ましい。このような黒鉛又は黒鉛化度の小さい黒鉛（非晶質炭素）を原料炭素材として用いると、他の負極活物質を用いた場合よりも、高電流密度での充放電特性が著しく大きいので好ましい。

[0018] 黒鉛は、天然黒鉛、人造黒鉛の何れを用いてもよい。比表面積が大きく、

有機化合物被覆による初期効率の向上効果が大きいことから、天然黒鉛が好ましい。黒鉛としては、不純物の少ないものが好ましく、必要に応じて種々の精製処理を施して用いる。

[0019] 天然黒鉛の具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土壌黒鉛等が挙げられる。人造黒鉛としては、ピッチ原料を高温熱処理して製造した、コークス、ニードルコークス、高密度炭素材料等の黒鉛質粒子が挙げられる。好ましくは、低コストと電極作製のしやすさの観点から、球形化した天然黒鉛である。

[0020] 人造黒鉛の具体例としては、コールタールピッチ、石炭系重質油、常圧残油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、天然高分子、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノールーホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂などの有機物を、通常２５００℃以上、３２００℃以下の範囲の温度で焼成し、黒鉛化したものが挙げられる。

[0021] 原料炭素材は、原料炭素材に金属粒子、及び金属酸化物粒子等の粒子を任意の組み合わせで適宜混合して用いてもよい。原料炭素材は、個々の粒子中に複数の材料が混在するものであってもよい。例えば、黒鉛の表面を黒鉛化度の小さい炭素材で被覆した構造の炭素質粒子や、炭素材を適当な有機物で集合させ再黒鉛化した粒子でもよい。原料炭素材は、前記複合粒子中にＳｎ、Ｓｉ、Ａｌ、Ｂｉなどの、Ｌｉと合金化が可能な金属を含んでいてもよい。

[0022] ・原料炭素材の物性

原料炭素材は、以下の物性又は特性を有することが好ましい。

[0023] （原料炭素材のｄ値）

原料炭素材の学振法によるＸ線回折で求めた格子面（００２）のｄ値（層間距離）は、通常０．３３５ｎｍ以上、０．３４０ｎｍ未満である。ｄ値は、好ましくは０．３３９ｎｍ以下であり、より好ましくは０．３３７ｎｍ以

下である。

ｄ値が０．３４０未満であると、結晶性が適度に高く、初期不可逆容量の増加を抑制する傾向がある。ｄ値の下限値である０．３３５ｎｍは、黒鉛の理論値である。

本明細書において、格子面（００２）のｄ値は、学振法によるＸ線回折で求めた値とする。

[0024]（原料炭素材の表面官能基量）

原料炭素材の、下記式（Ａ）で表される表面官能基量Ｏ／Ｃ値は、通常１％以上４％以下であり、２％以上３．６％以下が好ましく、２．６％以上３％以下がより好ましい。

表面官能基量Ｏ／Ｃ値が下限値以上であると、原料炭素材表面と有機化合物との相互作用が強くなり、有機化合物がはがれにくくなる傾向がある。表面官能基量Ｏ／Ｃ値が上限値以下であると、酸化処理等によるＯ／Ｃ値の調整が容易となり、製造処理を短時間でできる、工程数の増加が必要なく、生産性の向上やコストの低減につながる。

[0025] 式（Ａ）

Ｏ／Ｃ値（％）＝｛Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）分析におけるＯ１ｓのスペクトルのピーク面積に基づいて求めたＯ原子濃度／ＸＰＳ分析におけるＣ１ｓのスペクトルのピーク面積に基づいて求めたＣ原子濃度｝×１００

[0026] 本明細書において、表面官能基量Ｏ／Ｃ値は、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）を用いて測定した値とする。

具体的には、Ｘ線光電子分光器を用い、測定対象を表面が平坦になるように試料台に載せ、アルミニウムのＫα線をＸ線源とし、マルチプレックス測定により、Ｃ１ｓ（２８０～３００ｅＶ）とＯ１ｓ（５２５～５４５ｅＶ）のスペクトルを測定する。得られたＣ１ｓのピークトップを２８４．３ｅＶとして帯電補正し、Ｃ１ｓとＯ１ｓのスペクトルのピーク面積を求める。更に装置感度係数を掛けて、ＣとＯの表面原子濃度をそれぞれ算出する。得られたＯとＣの原子濃度比Ｏ／Ｃ（Ｏ原子濃度／Ｃ原子濃度）を表面官能基量

Ｏ／Ｃ値とする。

[0027]（原料炭素材の体積基準平均粒径ｄ５０）

原料炭素材の体積基準平均粒径ｄ５０は、通常１μｍ以上であり、好ましくは４μｍ以上であり、更に好ましくは１０μｍ以上である。また、通常５０μｍ以下であり、好ましくは３０μｍ以下であり、更に好ましくは２５μｍ以下である。

体積基準平均粒径ｄ５０が下限値以上であると、表面積が大きくなりすぎず、電解液に対する活性を抑制する傾向がある。体積基準平均粒径ｄ５０が上限値以下であると、極板化した際に、筋引きなどの工程上の不都合を抑制する傾向がある。

[0028] 本明細書において、体積基準平均粒径ｄ５０は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した体積基準のメジアン径の値とする。

具体的には、界面活性剤であるポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートの０．２質量％水溶液１０ｍＬに、炭素材０．０１ｇを懸濁させ、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置に導入し、２８ｋＨｚの超音波を出力６０Ｗで１分間照射した後、前記測定装置における体積基準のメジアン径を測定する。

[0029]（原料炭素材のＢＥＴ比表面積（ＳＡ））

原料炭素材のＢＥＴ法により測定した比表面積（ＳＡ）は、通常４ｍ^2／ｇ以上であり、好ましくは５ｍ^2／ｇ以上である。また、通常１３ｍ^2／ｇ以下であり、好ましくは１２ｍ^2／ｇ以下、より好ましくは１１ｍ^2／ｇ以下である。

比表面積が下限値以上であると、Ｌｉが出入りする部位を十分確保することができるため、高速充放電特性及び出力特性に優れる。比表面積が上限値以下であると、活物質の電解液に対する活性を適度に抑制でき、初期不可逆容量の増加を抑制でき、高容量の電池を製造できる傾向がある。

[0030] 本明細書において、比表面積は、ＢＥＴ法により測定した値とする。

具体的には、比表面積測定装置を用いて、試料に対して窒素流通下１００

℃、３０分の予備減圧乾燥を行った後、液体窒素温度まで冷却し、窒素ガスを用い、ＢＥＴ１点法により測定する。

[0031]（原料炭素材のＸ線回折構造解析（ＸＲＤ））

原料炭素材のＸ線回折構造解析（ＸＲＤ）から得られる、Ｒｈｏｍｂｏｈｅｄｒａｌ（菱面体晶）に対するＨｅｘａｇｏｎａｌ（六方晶）の結晶の存在比（３Ｒ／２Ｈ）は、通常０．２０以上であり、好ましくは０．２５以上であり、より好ましくは０．３０以上である。

３Ｒ／２Ｈが下限値以上であると、高速充放電特性の低下を抑制する傾向がある。

[0032] 本明細書において、３Ｒ／２Ｈは、Ｘ線回折構造解析（ＸＲＤ）により求めた値とする。

具体的には、０．２ｍｍの試料板に配向しないように炭素材を充填し、Ｘ線回折装置で、ＣｕＫα線にて出力３０ｋＶ、２００ｍＡで測定する。得られた４３．４°付近の３Ｒ（１０１）及び４４．５°付近の２Ｈ（１０１）の両ピークからバックグラウンドを差し引いた後、強度比３Ｒ（１０１）／２Ｈ（１０１）を算出する。

[0033]（原料炭素材のタップ密度）

原料炭素材のタップ密度は、通常０．７ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、好ましくは０．８ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、より好ましくは１ｇ／ｃｍ^{3}以上である。通常１．３ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、好ましくは１．２ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、より好ましくは１．１ｇ／ｃｍ^{3}以下である。

タップ密度が下限値以上であると、高速充放電特性に優れる。タップ密度が上限値以下であると、粒子内の炭素密度の上昇を抑制し、圧延性の低下を抑制し、高密度の負極シートを形成しやすい傾向がある。

[0034] 本発明において、タップ密度は、粉体密度測定器を用い、直径１．６ｃｍ、体積容量２０ｃｍ^{3}の円筒状タップセルに、目開き３００μｍの篩を通して、炭素材を落下させて、セルに満杯に充填した後、ストローク長１０ｍｍのタップを１０００回行って、その時の体積と試料の質量から求めた密度の値

とする。

[0035]（原料炭素材のラマンＲ値）

原料炭素材のラマンＲ値は、通常０．１以上であり、好ましくは０．１５以上であり、より好ましくは０．２以上である。また、通常０．６以下であり、好ましくは０．５以下であり、より好ましくは０．４以下である。

ラマンＲ値が下限値以上であると、粒子表面の結晶性が高くなりにくく、高密度化した場合に負極板と平行方向に結晶が配向しづらくなり、負荷特性の低下を回避する傾向がある。ラマンＲ値が上限値以上であると、粒子表面の結晶性が乱れづらく、電解液との反応性を抑制し、充放電効率の低下やガス発生の増加を回避できる傾向がある。

[0036] 本明細書において、ラマンＲ値は、ラマン分光法で求めたラマンスペクトルにおける１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピークＰ$_A$の強度Ｉ$_A$と、１３６０ｃｍ$^{-1}$付近のピークＰ$_B$の強度Ｉ$_B$とを測定し、その強度比（Ｉ$_B$／Ｉ$_A$）として算出した値とする。

本明細書において、「１５８０ｃｍ$^{-1}$付近」とは１５８０～１６２０ｃｍ$^{-1}$の範囲を指す。「１３６０ｃｍ$^{-1}$付近」とは１３５０～１３７０ｃｍ$^{-1}$の範囲を指す。

ラマンスペクトルは、ラマン分光器で測定する。

具体的には、炭素材を測定セル内へ自然落下させることで充填し、測定セル内にアルゴンイオンレーザー光を照射しながら、測定セルをこのレーザー光と垂直な面内で回転させながら測定を行う。測定条件は、以下の通りである。

アルゴンイオンレーザー光の波長　：５１４．５ｎｍ

試料上のレーザーパワー　：２５ｍＷ

分解能　：４ｃｍ$^{-1}$

測定範囲　：１１００ｃｍ$^{-1}$～１７３０ｃｍ$^{-1}$

ピーク強度測定、ピーク半値幅測定：バックグラウンド処理、スムージング処理（単純平均によるコンボリューション５ポイント）

[0037] ・原料炭素材の製造方法

原料炭素材は、黒鉛化されている炭素粒子であれば特に限定はない。原料炭素材は、上述したように天然黒鉛、人造黒鉛、並びにコークス粉、ニードルコークス粉、及び樹脂等の黒鉛化物の粉体等を用いることができる。これらのうち、天然黒鉛が好ましく、中でも球形化処理を施した球形化天然黒鉛が、有機化合物被覆の効果が現れやすいという観点から特に好ましい。以下に、一例として球形化天然黒鉛の製造方法を記載する。

[0038] 球形化処理には、例えば、衝撃力を主体として粒子の相互作用も含め圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を繰り返し炭素粒子に与え、球形化を行う装置を用いることができる。具体的には、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有し、そのローターが高速回転することによって、内部に導入された原料炭素材に対して衝撃圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与え、表面処理を行う装置が好ましい。

また、原料炭素材を循環させることによって機械的作用を繰り返して与える機構を有するものであるのが好ましい。

好ましい装置として、例えば、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロン（アーステクニカ社製）、ＣＦミル（宇部興産社製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、シータコンポーザ（徳寿工作所社製）等が挙げられる。これらの中で、ハイブリダイゼーションシステムが好ましい。

[0039] 原料炭素材が鱗片状黒鉛である場合には、上記の表面処理による球形化工程を施すことにより、鱗片状の天然黒鉛が折りたたまれて球状になる、又は、原料炭素材の周囲エッジ部分が球形粉砕されて球状となり、その母体粒子に、さらに粉砕により生じた主に５μｍ以下の微粉が付着したものとなる。

[0040] ＜原料炭素材の加圧方法＞

本発明の有機化合物被覆炭素材の製造方法において、原料炭素材と有機化合物原料とを混合する前に、原料炭素材に対して加圧処理を行う。

[0041] 原料炭素材を加圧することにより原料炭素材の内部空隙が圧縮される。そ

の結果、加圧処理をした後に解砕した原料炭素材の密度が増加し、高速充電特性を向上することができ、有機化合物原料が原料炭素材の内部細孔に余分に吸収されることなく、原料炭素材を効率的に被覆するようになる。加圧処理の中でも、粒子の扁平化が起こりづらく、球形を保つことができ、スラリー化した際の流動性の低下も防ぐことができることから、等方的加圧処理が好ましい。

[0042] 加圧手段は、ロールコンパクター、ロールプレス、プリケット機、冷間等方圧加圧装置（ＣＩＰ）、一軸成形機、タブレット機などを用いることができる。これらの加圧手段の中でも、粒子形状を維持したまま内部細孔を低減することができることから、冷間等方圧加圧装置が好ましい。

[0043] ロールに彫り込まれたパターンどおりに原料炭素材を加圧と同時に成形することもできる。また、原料炭素材粒子間に存在する空気を排気し、真空プレスする方法も適用できる。

[0044] 原料炭素材を加圧する圧力は、通常５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上であり、好ましくは１００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上であり、より好ましくは３００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上であり、最も好ましくは１０００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上である。また、通常３０００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以下であり、好ましくは２５００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以下である。

圧力が下限値以上であると、強固な造粒が達成され、内部空隙が減少する傾向がある。圧力が上限値以下であると、工程上のコスト低減につながる傾向がある。

[0045] 原料炭素材を加圧するときの温度は、通常０℃以上であり、好ましくは５℃以上であり、より好ましくは１０℃以上である。また、通常６０℃以下であり、好ましくは５０℃以下であり、より好ましくは４０℃以下である。

温度が下限値以上であると、冷却の必要性がなく、製造時のエネルギー量を低減できる。温度が上限値以下であると、原料炭素材の表面官能基量を維持できる。

[0046] 原料炭素材を加圧する時間は、通常０．１秒以上であり、好ましくは３秒

以上であり、より好ましくは１分以上である。また、通常３０分以下であり、好ましくは１０分以下であり、より好ましくは３分以下である。

時間が下限値以上であると、強固な造粒が達成され、内部空隙が減少する傾向がある。時間が上限値以下であると、工程上のコスト低減につながる傾向がある。

[0047] ＜原料炭素材（ａ）＞

・原料炭素材（ａ）の物性

上記加圧処理後の原料炭素材（ａ）は、以下の物性又は特性を有することが好ましい。

[0048] （原料炭素材（ａ）の粒子内空隙率）

原料炭素材（ａ）の粒子内空隙率は、通常１０％以上であり、好ましくは１５％以上であり、より好ましくは２０％以上である。また、通常４０％以下であり、好ましくは３５％以下であり、より好ましくは３０％以下である。

粒子内空隙率が下限値以上であると、混合する有機化合物原料が適度に存在することになり、原料炭素材（ａ）同士の凝集を抑制し、効率的に原料炭素材（ａ）を有機化合物で被覆することができる傾向がある。粒子内空隙率が上限値以下であると、混合する有機化合物原料が原料炭素材（ａ）の内部空隙に余分に吸収されることを抑制し、効率的に原料炭素材（ａ）を有機化合物で被覆することができる傾向がある。

[0049] 内部空隙率は、下記式（Ｂ）により求めた値とする。

具体的には、水銀圧入法（水銀ポロシメトリー）により得られた細孔分布（積分曲線）に基づき傾きの最小値に対して接線を引き、前記接線と前記積分曲線の分岐点を求め、その分岐点よりも小さい細孔容積を粒子内細孔量（ｃｍ^3／ｇ）として定義する。得られた粒子内細孔量と炭素材の真密度から内部空隙率を求める。炭素材の真密度は、一般的な黒鉛の真密度である２．２６ｇ／ｃｍ^{3}を用いる。

[0050] 式（Ｂ）

内部空隙率（％）＝［粒子内細孔量／｛粒子内細孔量＋（１／炭素材の真密度）｝］×１００

[0051] ［工程（２）］

＜有機化合物原料＞

工程（２）において、原料炭素材（ａ）と混合する有機化合物原料は、分子内に複数の水酸基又は熱や光により自己架橋できる基を有するものが強固な被膜を形成する観点から好ましい。有機化合物原料としては、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリエーテルポリオール樹脂などのポリオール系樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、加水分解性シリル基を有するアクリル樹脂やポリエステル樹脂が好ましいものとして挙げられる。有機化合物原料としては、ポリビニルアルコール系樹脂、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、加水分解性シリル基を有するアクリル樹脂やポリエステル樹脂がより好ましく、ポリビニルアルコール系樹脂、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂が更に好ましい。有機化合物被覆炭素材を用いて形成される活物質層の耐溶剤性が優れる観点から、ポリビニルアルコール系樹脂が特に好ましい。

[0052] ・ポリビニルアルコール系樹脂（ＰＶＯＨ系樹脂）

ポリビニルアルコール系樹脂（以下、適宜「ＰＶＯＨ系樹脂」という。）は、ビニルアルコール構造単位を有する樹脂であれば、その具体的な構造は特に限定されない。ＰＶＯＨ系樹脂は、典型的には酢酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステルモノマーを重合したポリカルボン酸ビニルエステルをケン化して得られるが、これに限られない。

[0053] ＰＶＯＨ系樹脂としては、未変性ＰＶＯＨ系樹脂、変性ＰＶＯＨ系樹脂が挙げられる。

変性ＰＶＯＨ系樹脂としては、ＰＶＯＨ構造単位を供与するビニルエステル系モノマー以外のモノマーを共重合することにより合成される共重合変性ＰＶＯＨ系樹脂であってもよく、未変性ＰＶＯＨを合成した後に主鎖又は側

鎖を化合物で変性した後変性ＰＶＯＨ系樹脂であってもよい。

[0054] 共重合変性ＰＶＯＨ系樹脂に用いることができる共重合モノマー（不飽和単量体）としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、α－オクテン、α－ドデセン、α－オクタデセン等のオレフィン類；３－ブテン－１－オール、４－ペンテン－１－オール、５－ヘキセン－１－オール等のヒドロキシ基含有α－オレフィン類又はそのアシル化物などの誘導体；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ウンデシレン酸等の不飽和酸類又はその塩；モノエステル、又はジアルキルエステル；ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸類又はその塩；酢酸イソプロペニル、１－メトキシビニルアセテート等の置換酢酸ビニル類；ポリエチレングリコールアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル、ポリプロピレングリコールアリルエーテル、ポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコールアリルエーテル等のポリ（オキシアルキレン）基を有するアリルエーテル；等が挙げられる。

[0055] 共重合変性ＰＶＯＨ系樹脂として、側鎖に一級水酸基を有するＰＶＯＨ系樹脂が挙げられる。かかるＰＶＯＨ系樹脂としては、例えば、３，４－ジアセトキシ－１－ブテン、ビニルエチレンカーボネート、グリセリンモノアリルエーテル等を共重合して得られる側鎖１，２－ジオール変性ＰＶＯＨ系樹脂；１，３－ジアセトキシ－２－メチレンプロパン、１，３－ジプロピオニルオキシ－２－メチレンプロパン、１，３－ジブチロニルオキシ－２－メチレンプロパン等のヒドロキシメチルビニリデンジアセテート等を共重合し、ケン化して得られる側鎖にヒドロキシメチル基を有するＰＶＯＨ系樹脂；が挙げられる。

[0056] 後変性ＰＶＯＨ系樹脂の後変性の方法としては、未変性ＰＶＯＨ又は上記変性ＰＶＯＨ系樹脂をアセト酢酸エステル化、アセタール化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化、オキシアルキレン化する方法

等が挙げられる。

[0057] 工程（２）における有機化合物原料として、上記の未変性ＰＶＯＨ系樹脂、変性ＰＶＯＨ系樹脂いずれも使用できる。極板塗工時の水スラリーとした時に容易に溶出するＰＶＯＨ系樹脂でも、架橋することにより難溶性となり、炭素材の被膜として好適に使用することができる。これにより、未変性ＰＶＯＨ系樹脂の場合は、炭素材の疎水性表面への濡れ性がよく、低温でも水溶液の粘度が上がりにくい部分ケン化品の使用が可能となる。変性ＰＶＯＨ系樹脂の場合は、側鎖にリチウム導電性に優れた官能基、例えば、カルボン酸基やスルホン酸基などを有するアニオン含有ＰＶＯＨ系樹脂、ヒドロキシアルキル基やオキシエチレン基などを有するノニオン変性基含有ＰＶＯＨ系樹脂なども使用でき、被膜の抵抗を下げることができる。

[0058] ＰＶＯＨ系樹脂は、ケン化度、重合度によって溶解性が相違する。ＰＶＯＨ系樹脂のケン化度は、架橋構造により難溶化できるため、広い範囲のケン化度を選択することができる。未変性ＰＶＯＨ系樹脂のケン化度は、通常７０モル％以上であり、好ましくは７８～１００モル％であり、より好ましくは８５～９９．８モル％である。

[0059] 変性ＰＶＯＨ系樹脂の場合、高ケン化度であっても結晶化しにくく水に高い溶解性を有する。このため、変性ＰＶＯＨ系樹脂のケン化度は、通常８５モル％以上であり、好ましくは９０～１００モル％であり、９８～９９．８モル％である。

[0060] 溶剤系でＰＶＯＨ系樹脂を用いる場合、ケン化度３８～５５モル％のＰＶＯＨと架橋剤とを組み合わせて使用することができる。

[0061] 本明細書において、ケン化度は、ＩＳＯ　１５０２３－２に準拠して測定した値とする。

[0062] 未変性ＰＶＯＨ系樹脂の場合、平均重合度は、通常２００～３０００であり、好ましくは２５０～２８００であり、より好ましくは３００～２６００である。

変性ＰＶＯＨ系樹脂の場合、平均重合度は、通常１００～４０００であり

、好ましくは２００～３５００であり、より好ましくは２５０～２８００である。

平均重合度が上記範囲内であると、溶解性が適度な範囲となる。

本明細書において、平均重合度は、ＩＳＯ　１５０２３－２に準拠した水溶液粘度測定法で測定した値とする。

[0063] ＰＶＯＨ系樹脂は、１種の樹脂のみを用いてもよく、２種以上の樹脂をブレンドして用いてもよい。この場合、構造単位が異なるものであってよく、ケン化度が異なるものであってよく、平均重合度が異なるものであってもよい。ブレンドして用いる場合、ケン化度、平均重合度などは、全てのＰＶＯＨ系樹脂の平均値が上記の範囲内であればよい。

[0064] ＰＶＯＨ系樹脂は、部分的に変性されていてもよい。部分的に変性されている場合、その変性率は、当該樹脂粒子１０ｇを２０℃の撹拌下の水１００ｇに分散後、撹拌下１℃／分で９０℃まで昇温し、６０分以内に９０質量％以上が溶解する範囲が好ましい。

[0065] ＜原料炭素材（ａ）と有機化合物原料との混合＞

上記の有機化合物原料と原料炭素材（ａ）とを混合するには、有機化合物原料を溶媒に溶解させた溶液を準備し、その溶液を原料炭素材（ａ）と混合することが好ましい。

[0066] 溶媒は、有機化合物原料が溶解するものであれば特に限定されない。溶媒としては、好ましくは水、エチルメチルケトン、トルエン、アセトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、メタノールであり、より好ましくは水、エチルメチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、メタノールであり、更に好ましくは水である。

[0067] 溶液には、更に添加剤を加えてもよい。添加剤として、有機化合物原料の架橋に寄与する架橋剤；負極活物質やバインダ樹脂との濡れ性や接着性付与に寄与する界面活性剤やシランカップリング剤；被膜の抵抗低減に寄与する無機酸化物粒子；リチウム化合物粒子；ポリアニリンスルホン酸などの導電性ポリマー；ポリエチレンオキシドや錯体水素化物などのリチウムイオンと

錯イオンを形成する化合物が挙げられる。

[0068] 原料炭素材（ａ）と有機化合物原料を混合する方法としては、初期ガス量の抑制や保存ガス量の抑制の観点から、原料炭素材（ａ）のベーサル面に有機化合物原料を均一に被覆できる方法が好ましい。

[0069] 混合方法としては、固定された容器内で撹拌翼を用いて撹拌をする方法、容器自体が回転して内容物を転動させて混合する方法、気流によって流動化させて混合する方法が挙げられる。中でも、混合均一性の観点から、固定された容器内で撹拌翼を用いて撹拌をする方法が好ましい。

[0070] 固定された容器は、逆円錐型、縦置き円筒型、横置き円筒型、Ｕ型トラフが挙げられる。中でも、容器内付着と均一混合性の観点から、横置き円筒型が好ましい。

[0071] 撹拌翼の形状は、水平軸方式であれば、リボン型、スクリュー型、単軸パドル型、複軸パドル型、イカリ型、鋤型が挙げられる。垂直軸方式であれば、リボン型、スクリュー型、遊星型、円錐スクリュー型、下部高速回転羽が挙げられる。均一混合性の観点から水平軸方式が好ましく、水平型方式の鋤型がより好ましい。

[0072] 横置き円筒型の容器で水平軸方式の鋤型の撹拌翼を有するミキサーを用いることが特に好ましい。

[0073] 撹拌翼の周速は、混合均一性の観点から、好ましくは０．１ｍ／秒以上であり、より好ましくは１ｍ／秒以上であり、更に好ましくは２ｍ／秒以上であり、特に好ましくは３ｍ／秒以上である。また、好ましくは１００ｍ／秒以下であり、より好ましくは８０ｍ／秒以下であり、更に好ましくは５０ｍ／秒以下である。

[0074] 処理時間は、好ましくは０．５分以上であり、より好ましくは１分以上であり、更に好ましくは５分以上である。また、好ましくは３００分以下であり、より好ましくは６０分以下であり、更に好ましくは２０分以下である。

処理時間が上記範囲内であると、処理能力を維持しつつ、より均一に混合することができる。

[0075] 混合温度は、好ましくは１℃以上であり、より好ましくは１０℃以上である。また、好ましくは１００℃以下であり、より好ましくは８０℃以下である。

混合温度が上記範囲内であると、有機化合物原料の溶液の粘度上昇を抑制でき、より均一に混合することができる。また、温度制御のためのコストも抑制できる。

[0076] 有機化合物原料の溶液中の有機化合物原料の濃度は、有機化合物原料の溶液１００質量％中、好ましくは０．０１質量％以上であり、より好ましくは０．０３質量％であり、更に好ましくは０．０５質量％以上である。また、好ましくは２０質量％以下であり、より好ましくは１５質量％以下であり、更に好ましくは１０質量％以下である。

濃度が上記範囲内であると、有機化合物原料を原料炭素材（ａ）のベーサル面に均一に存在させることができ、本発明の効果が効率的に得られる。

[0077] 有機化合物原料の混合量は、原料炭素材（ａ）１００質量部に対して、通常０．０５質量部以上であり、好ましくは０．１質量部以上であり、より好ましくは０．１５質量部以上である。また、通常２質量部以下であり、好ましくは１．５質量部以下であり、より好ましくは０．８質量部以下である。

混合量が下限値以上であると、炭素材に被覆される有機化合物が均一に被覆され、電池の初期効率が向上する傾向がある。混合量が上限値以下であると、炭素材に被覆される有機化合物が多すぎず、電池の可逆容量が低下しない傾向がある。

[0078] 有機化合物原料の溶液の混合量は、前述した有機化合物原料の濃度と前述した有機化合物原料の混合量から適宜設定すればよく、原料炭素材（ａ）１００質量部に対して、好ましくは１質量部以上であり、より好ましくは５質量部以上である。また、好ましくは３００質量部以下であり、より好ましくは２５０質量部以下である。

混合量が上記範囲内であると、均一に混合することができ、後工程の乾燥の時間を短縮することができる。

[0079] 原料炭素材（ａ）を分散させたスラリーに、有機化合物原料の溶液を添加し、必要に応じてバインダを添加することで、後述する集電体に塗布するスラリーとして用いることもできる。この態様により、電池の製造プロセスを簡略化することもできる。

[0080] ＜乾燥工程＞

原料炭素材（ａ）と有機化合物原料の混合後は、乾燥を行うことが好ましい。強固な被膜を形成する観点から、乾燥と同時に有機化合物原料を架橋させることが好ましい。

[0081] 乾燥の加熱温度は、通常溶媒の沸点以上有機化合物原料の分解温度以下であり、好ましくは５０～３００℃であり、より好ましくは１００～２５０℃である。

乾燥の加熱温度が上記範囲内であると、乾燥効率が十分であり、溶媒残存による電池性能の低下を回避できる。また、有機化合物原料の架橋ができ、有機化合物原料の分解防止や原料炭素材（ａ）と有機化合物との相互作用が弱くなることによる効果の低減防止を容易に図ることができる。

[0082] 減圧により乾燥を行う場合、圧力は、ゲージ圧表記（大気圧との差）で、通常－０．２ＭＰａ以上であり、好ましくは－０．１５ＭＰａ以上である。また、通常０ＭＰａ以下であり、好ましくは－０．０３ＭＰａ以下である。

圧力が上記範囲内であると、比較的効率よく乾燥を行うことができる。

[0083] 原料炭素材（ａ）と有機化合物原料との混合物を乾燥する方法は、初期ガス量の抑制や保存ガス量の抑制の観点から、均一に被覆することが好ましい。均一に被覆することで、有機化合物を効率的に特定のメソ孔表面へ吸着させることができ、ガス発生を抑制する効果が得られやすい。

[0084] 伝熱方式は、熱風を直接当てて乾燥させる対流伝熱式、熱媒体から伝導加熱板を通して熱を伝える伝導伝熱式が挙げられる。歩留りの観点から、伝導伝熱式が好ましい。

[0085] 被乾燥物の移動形態は、静置させて乾燥する静置乾燥、熱風中に被乾燥物を分散又は熱風と共に噴霧させて乾燥する熱風搬送型乾燥、撹拌させながら

乾燥する撹拌乾燥が挙げられる。被乾燥物を均一に乾燥させる観点から、撹拌乾燥が好ましい。乾燥工程は、混合均一性と乾燥能力が保持していれば、工程（２）と同じ設備で実施してもよい。

[0086] 撹拌乾燥の方法は、固定された容器内で撹拌翼を用いて撹拌をしながら混合物を乾燥する方法、容器自体が回転して粉体を転動させながら乾燥する方法、下部から熱風を吹きこむことによって流動化させて撹拌しながら乾燥する方法が挙げられる。均一性と歩留りの観点から、固定された容器内で撹拌翼を用いて撹拌をしながら混合物を乾燥する方法が好ましい。

[0087] 撹拌槽は、逆円錐型、縦置き円筒型、横置き円筒型、Ｕ型トラフが挙げられる。歩留り、作業性、設置スペースの観点から、横置き円筒型が好ましい。

[0088] 撹拌翼の形状は、水平軸方式であれば、リボン型、スクリュー型、単軸パドル型、複軸パドル型、イカリ型、鋤型、中空くさび型である。垂直軸方式であれば、リボン型、スクリュー型、円錐スクリュー型、下部高速回転羽が挙げられる。撹拌翼は水平軸方式が好ましく、水平軸方式の単軸パドル型、鋤型がより好ましい。

[0089] 撹拌翼の周速は、均一性の観点から、好ましくは０．０１ｍ／秒以上であり、より好ましくは０．２ｍ／秒以上であり、更に好ましくは１ｍ／秒以上であり、特に好ましくは２ｍ／秒以上である。また、好ましくは４０ｍ／秒以下であり、より好ましくは２０ｍ／秒以下であり、更に好ましくは１０ｍ／秒以下である。

[0090] 伝導伝熱式の場合、熱媒の種類は、熱媒体油、蒸気、電気ヒーターが挙げられる。コスト面から、蒸気が好ましい。熱媒は、撹拌槽ジャケット、撹拌翼、撹拌軸に流すことで、伝熱面を介して被乾燥物へ熱を伝えることができる。伝熱効率の観点から、撹拌槽ジャケットと撹拌翼と撹拌軸のすべてに熱媒を流すことが好ましい。

[0091] 撹拌槽ジャケット、撹拌翼、撹拌軸に熱媒を流すことができる装置としては、例えば、以下のものが挙げられる。

横置き円筒型の撹拌槽で撹拌槽ジャケットに熱媒体を流すことで加熱でき水平軸方式鋤型の撹拌翼を持つ乾燥機

２本の互いにかみ合う水平軸方式中空くさび型撹拌翼を備えた回転軸と横置きのジャケット付ケーシング内の両方に熱媒体を流すことで加熱できるＣＤドライヤー（栗本鐵工）

横置き円筒型の撹拌槽で撹拌槽ジャケットと撹拌翼に熱媒体を流すことで加熱でき水平軸方式単軸パドル型の撹拌翼を持つ乾燥機

逆円錐型の撹拌槽で撹拌槽ジャケットに熱媒体を流すことで加熱でき垂直軸方式リボン型の撹拌翼を持つリボコーン（大川原製作所）

縦置き円筒型の撹拌槽で撹拌槽ジャケットと撹拌翼に熱媒体を流すことで加熱でき垂直軸方式リボン型の撹拌翼を持つＡｍｉｘｏｎ（東洋ハイテック）

[0092] 乾燥に先立ち、原料炭素材（ａ）と有機化合物原料との混合物を濾過する工程、得られた残渣を水で洗浄する工程を含んでいてもよい。この工程により、原料炭素材（ａ）に直接付着していない余分な有機化合物原料を除去することができ、余分な有機化合物原料が付着することによる容量の低下や抵抗の増加を抑制することができる。

[0093] 本発明の有機化合物被覆炭素材にその他の成分を含有させる場合には、有機化合物原料と同様に、その他の成分を溶媒に溶解させた溶液を準備し、その溶液を原料炭素材（ａ）と混合した後、加熱又は／及び減圧によって乾燥させることが好ましい。

その他の成分を添加する場合には、有機化合物原料の溶液とは別に、その他の成分の溶液を別途準備してもよく、有機化合物原料の溶液と同一の溶媒に加えて溶液を準備してもよい。

[0094] 上記工程を経て得られた有機化合物被覆炭素材は、必要に応じて、粉砕、解砕、分級処理等の粉体加工をしてもよい。

[0095] 粉砕や解砕に用いる装置に特に制限はない。粗粉砕機としては、例えば、せん断式ミル、ジョークラッシャー、衝撃式クラッシャー、コーンクラッシ

ャー等が挙げられる。中間粉砕機としては、例えば、ロールクラッシャー、ハンマーミル等が挙げられる。微粉砕機としては、例えば、ボールミル、振動ミル、ピンミル、撹拌ミル、ジェットミル等が挙げられる。

[0096] 分級処理に用いる装置に特に制限はない。乾式篩い分けの場合は、例えば、回転式篩い、動揺式篩い、旋動式篩い、振動式篩い等が挙げられる。乾式気流式分級の場合は、例えば、重力式分級機、慣性力式分級機、遠心力式分級機（クラシファイア、サイクロン等）等が挙げられる。湿式篩い分け、機械的湿式分級機、水力分級機、沈降分級機、遠心式湿式分級機等も用いることができる。

[0097] ［有機化合物被覆炭素材］

本発明の有機化合物被覆炭素材は、水銀ポロシメータで測定された細孔径１０ｎｍ以上８００ｎｍ以下の範囲の積算細孔容積が０．１０ｍＬ／ｇ以下であることを特徴とする。積算細孔容積が０．１０ｍＬ／ｇ以下であると、有機化合物被覆炭素材内の細孔の低減効果により、高速充電特性に優れる。この積算細孔容積は、好ましくは０．０９ｍＬ／ｇ以下であり、より好ましくは０．０８ｍＬ／ｇ以下である。また、細孔径１０ｎｍ以上８００ｎｍ以下の範囲の積算細孔容積は、電解液との接触面積の観点から、好ましくは０．０１ｍＬ／ｇ以上であり、より好ましくは０．０２ｍＬ／ｇ以上であり、更に好ましくは０．０３ｍＬ／ｇ以上である。

[0098] 本発明において、細孔径１０ｎｍ以上８００ｎｍ以下の範囲の積算細孔容積は、水銀ポロシメータで測定した値とする。

具体的には、水銀ポロシメータを用い、炭素材を０．２ｇ前後の値となるように秤量し、パウダー用セルに封入し、２５℃、５０μｍＨｇ以下にて１０分間脱気して前処理を実施する。次いで、４ｐｓｉａに減圧して前記セルに水銀を導入し、圧力を４ｐｓｉａから４００００ｐｓｉａまでステップ状に昇圧させた後、２５ｐｓｉａまで降圧させる。昇圧時のステップ数を８０点以上とし、各ステップでは１０秒の平衡時間の後、水銀圧入量を測定する。こうして得られた水銀圧入曲線からＷａｓｈｂｕｒｎの式を用い、細孔分

布を算出し、細孔径１０ｎｍ以上８００ｎｍ以下の積算細孔容積を求める。水銀の表面張力（γ）は、４８５ｄｙｎｅ／ｃｍ、接触角（φ）は、１４０°として算出する。

[0099] 本発明の有機化合物被覆炭素材は、有機化合物が炭素材、好ましくは原料炭素材（ａ）のベーサル面を被覆していることが、抵抗増加の抑制の観点から好ましい。炭素材のベーサル面を有機化合物が被覆した有機化合物被覆炭素材であれば、抵抗を増加させずに、初期効率を向上させることができ、好ましい。

[0100] 炭素材のベーサル面を有機化合物で被覆した有機化合物被覆炭素材は、前述の本発明の有機化合物被覆炭素材の製造方法により製造することができる。

[0101] 炭素材のベーサル面が有機化合物で被覆されていることは、トルエンガスを用いて吸着等温線と吸着熱とを同時測定することで確認することができる。具体的には、吸着熱が６７ｋＪ／ｍｏｌ以上のトルエンと親和性の高い炭素材表面をベーサル面と定義し、被覆前の炭素材と比較してこの領域のトルエンの吸着量が減少することで、ベーサル面が有機化合物で被覆されていることを確認できる。

[0102] 本発明の有機化合物被覆炭素材において、炭素材としては天然黒鉛が好ましく、炭素材を被覆する有機化合物としてはＰＶＯＨ系樹脂が架橋されたものが好ましい。

[0103] ・有機化合物被覆炭素材の物性

本発明の有機化合物被覆炭素材は、以下の物性又は特性を有することが好ましい。

[0104] （有機化合物被覆炭素材のＤＢＰ吸油量）

本発明の有機化合物被覆炭素材のＤＢＰ（フタル酸ジブチル）吸油量は、好ましくは４８ｍＬ／１００ｇ以下であり、より好ましくは４７ｍＬ／１００ｇ以下であり、更に好ましくは４６．５ｍＬ／１００ｇ以下であり、特に好ましくは４６ｍＬ／１００ｇ以下である。また、好ましくは４０ｍＬ／１

００ｇ以上であり、より好ましくは４２ｍＬ／１００ｇ以上である。

[0105] ＤＢＰ吸油量が上限値以下であると、加圧により粒子形状を維持したまま内部細孔を低減できていることを意味し、高速充電特性に優れる。ＤＢＰ吸油量が下限値以上であると、粒子内にも細孔構造が存在するため、反応面の低下を回避する傾向がある。

[0106] 本明細書において、ＤＢＰ吸油量は、ＩＳＯ ４５４６に準拠して測定した値とする。

具体的には、炭素材を４０ｇ投入し、滴下速度４ｍＬ／分、回転数１２５ｒｐｍ、設定トルク５００Ｎ・ｍとして測定したときの値とする。測定装置としては、例えば、ブラベンダー社製のアブソープトメーターＥ型が挙げられる。

[0107] （有機化合物被覆炭素材の被覆量）

本発明の有機化合物被覆炭素材は、炭素材、好ましくは原料炭素材（ａ）が有機化合物で被覆されている。この被覆量は、原料炭素材（ａ）１００質量部に対して、通常０．０５質量部以上であり、好ましくは０．１質量部以上であり、より好ましくは０．１５質量部以上である。また、通常２質量部以下であり、好ましくは１．５質量部以下であり、より好ましくは０．８質量部以下である。

被覆量が下限値以上であると、炭素材に被覆される有機化合物が均一に被覆され、電池の初期効率が向上する傾向がある。被覆量が上限値以下であると、炭素材に被覆される有機化合物が多すぎず、電池の可逆容量の低下や抵抗の増加を抑制できる傾向がある。

[0108] 本明細書において、本発明の有機化合物被覆炭素材の有機化合物の被覆量は、ＴＧ－ＤＴＡ装置を用いて、有機化合物被覆炭素材を窒素中で加熱した時の、２００℃～７００℃における質量減少率の値とする。

[0109] （有機化合物被覆炭素材の体積基準平均粒径ｄ５０）

本発明の有機化合物被覆炭素材の体積基準平均粒径ｄ５０は、好ましくは１μｍ以上であり、より好ましくは３μｍ以上であり、更に好ましくは５μ

ｍ以上であり、特に好ましくは１０μｍ以上であり、最も好ましくは１５μｍ以上である。また、好ましくは５０μｍ以下であり、より好ましくは４５μｍ以下であり、更に好ましくは４０μｍ以下であり、特に好ましくは３５μｍ以下であり、最も好ましくは３０μｍ以下である。

ｄ５０が上記範囲内であると、この有機化合物被覆炭素材を負極材として用いて得られる二次電池の不可逆容量の増加、初期電池容量の損失を抑制する傾向がある。また、スラリー塗布における筋引きなどの工程不都合の発生、高電流密度充放電特性の低下、低温入出力特性の低下を抑制することもできる。

[0110]（有機化合物被覆炭素材の円形度）

本発明の有機化合物被覆炭素材の円形度は、好ましくは０．８８以上であり、より好ましくは０．９０以上であり、更に好ましくは０．９１以上である。また、好ましくは１以下であり、より好ましくは０．９８以下であり、更に好ましくは０．９７以下である。円形度が１のときに理論的真球となる。

円形度が上記範囲内であると、本発明の有機化合物被覆炭素材を負極材として用いて得られる二次電池の高電流密度充放電特性の低下を抑制できる傾向がある。

[0111] 本明細書において、円形度は、下記式（Ｃ）で求めた値とする。

具体的には、界面活性剤であるポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートの０．２質量％水溶液５０ｍＬに、炭素材約０．２ｇを分散させ、分散液に２８ｋＨｚの超音波を出力６０Ｗで１分間照射した後、検出範囲を０．６～４００μｍに指定し、粒径が１．５～４０μｍの範囲の粒子について、フロー式粒子像分析装置を用いて測定する。

式（Ｃ）

円形度＝（粒子投影形状と同じ面積を持つ相当円の周囲長）／（粒子投影形状の実際の周囲長）

[0112] 円形度を向上させる方法は、負極としたときの粒子間空隙の形状が整う観

点から、球形化処理を施して球形にする方法が好ましい。球形化処理としては、例えば、せん断力、圧縮力を与えることによって機械的に球形に近づける方法、複数の炭素材をバインダ又は粒子自身の有する付着力によって造粒する機械的・物理的処理方法等が挙げられる。

[0113] （有機化合物被覆炭素材のタップ密度）

本発明の有機化合物被覆炭素材のタップ密度は、好ましくは０．７ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、より好ましくは０．８ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、更に好ましくは０．８５ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、特に好ましくは０．９ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、最も好ましくは０．９５ｇ／ｃｍ^{3}以上である。また、好ましくは１．３ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、より好ましくは１．２ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、更に好ましくは１．１ｇ／ｃｍ^{3}以下である。

[0114] タップ密度が上記範囲内であると、極板化した際に、筋引きなどの工程上の不都合を抑制し、高速充放電特性に優れる。また、粒子内の炭素密度の上昇を抑制し、圧延性の低下を抑制し、高密度の負極シートを形成しやすい傾向がある。

[0115] （有機化合物被覆炭素材のｄ値）

本発明の有機化合物被覆炭素材の学振法によるＸ線回折で求めた格子面（００２面）のｄ値（層間距離）は、通常０．３３５ｎｍ以上、０．３４０ｎｍ未満であり、好ましくは０．３３９ｎｍ以下であり、より好ましくは０．３３７ｎｍ以下である。

ｄ値が０．３４０未満であると、結晶性が適度に高く、初期不可逆容量の増加を抑制する傾向がある。ｄ値の下限値である０．３３５ｎｍは、黒鉛の理論値である。

[0116] （有機化合物被覆炭素材の結晶子サイズ）

本発明の有機化合物被覆炭素材の学振法によるＸ線回折で求めた結晶子サイズ（Ｌｃ）は、好ましくは１．５ｎｍ以上であり、より好ましくは３．０ｎｍ以上である。結晶子サイズの下限値は、黒鉛の理論値である。

結晶子サイズが上記範囲内であると、結晶性が低過ぎない粒子となり、二

次電池とした場合に可逆容量が減少することを抑制できる。

[0117]（有機化合物被覆炭素材の灰分）

本発明の有機化合物被覆炭素材に含まれる灰分は、有機化合物被覆炭素材１００質量％中、好ましくは０．０００１質量％以上である。また、好ましくは１質量％以下であり、より好ましくは０．５質量％以下であり、更に好ましくは０．１質量％以下である。

灰分が上記範囲内であると、二次電池とした場合に、充放電時の負極材としての有機化合物被覆炭素材と電解液との反応による電池性能の劣化を無視できる程度に抑制できる。また、負極材の製造に多大な時間とエネルギーと汚染防止のための設備とを必要としないため、コストの上昇も抑制できる。

[0118]（有機化合物被覆炭素材のＢＥＴ比表面積（ＳＡ））

本発明の有機化合物被覆炭素材のＢＥＴ法により測定した比表面積（ＳＡ）は、好ましくは１ｍ^2／ｇ以上であり、より好ましくは２ｍ^2／ｇ以上であり、更に好ましくは２．５ｍ^2／ｇ以上であり、特に好ましくは２．８ｍ^2／ｇ以上であり、最も好ましくは３ｍ^2／ｇ以上である。また、好ましくは１１ｍ^2／ｇ以下であり、より好ましくは９ｍ^2／ｇ以下であり、更に好ましくは８ｍ^2／ｇ以下であり、特に好ましくは７ｍ^2／ｇ以下であり、最も好ましくは６ｍ^2／ｇ以下である。

[0119] 比表面積が上記範囲内であると、Ｌｉが出入りする部位を十分確保することができるため高速充放電特性及び出力特性に優れ、活物質の電解液に対する活性も適度に抑制できる。このため、初期不可逆容量の増加を抑制でき、高容量の電池を製造できる傾向がある。

比表面積が上記範囲内であると、この有機化合物被覆炭素材を負極材として負極を形成した場合の、その電解液との反応性の増加を抑制でき、ガス発生を抑制できるため、好ましい非水系二次電池を提供することができる。

[0120]（有機化合物被覆炭素材の全細孔容積）

本発明の有機化合物被覆炭素材の全細孔容積は、好ましくは０．１ｍＬ／ｇ以上であり、より好ましくは０．２ｍＬ／ｇ以上であり、更に好ましくは

０．２５ｍＬ／ｇ以上であり、特に好ましくは０．５ｍＬ／ｇ以上である。また、好ましくは１０ｍＬ／ｇ以下であり、より好ましくは５ｍＬ／ｇ以下、更に好ましくは２ｍＬ／ｇ以下、特に好ましくは１ｍＬ／ｇ以下である。

全細孔容積が上記範囲内であると、極板化する際に、バインダ量を過剰にする必要がなく、増粘剤やバインダの分散効果も得られやすい。

[0121]（有機化合物被覆炭素材の平均細孔径）

本発明の有機化合物被覆炭素材の平均細孔径は、好ましくは０．０３μｍ以上であり、より好ましくは０．０５μｍ以上であり、更に好ましくは０．１μｍ以上であり、特に好ましくは０．５μｍ以上である。また、好ましくは８０μｍ以下であり、より好ましくは５０μｍ以下であり、更に好ましくは２０μｍ以下である。

平均細孔径が上記範囲内であると、極板化する際に、バインダ量を過剰にする必要がなく、電池の高電流密度充放電特性の低下を回避できる傾向がある。

[0122] 本発明において、全細孔容積及び平均細孔径は、水銀ポロシメータで測定した値とする。

具体的には、水銀ポロシメータを用い、炭素材を０．２ｇ前後の値となるように秤量し、パウダー用セルに封入し、２５℃、５０μｍＨｇ以下にて１０分間脱気して前処理を実施する。次いで、４ｐｓｉａに減圧して前記セルに水銀を導入し、圧力を４ｐｓｉａから４００００ｐｓｉａまでステップ状に昇圧させた後、２５ｐｓｉａまで降圧させる。昇圧時のステップ数を８０点以上とし、各ステップでは１０秒の平衡時間の後、水銀圧入量を測定する。こうして得られた水銀圧入曲線からＷａｓｈｂｕｒｎの式を用い、細孔分布を算出し、全細孔容積を求める。平均細孔径は、累計細孔体積が５０％となるときの細孔径とする。水銀の表面張力（γ）は、４８５ｄｙｎｅ／ｃｍ、接触角（φ）は、１４０°として算出する。

[0123]（有機化合物被覆炭素材の真密度）

本発明の有機化合物被覆炭素材の真密度は、好ましくは１．９ｇ／ｃｍ^{3}以

上であり、より好ましくは２ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、更に好ましくは２．１ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、特に好ましくは２．２ｇ／ｃｍ^{3}以上である。真密度の上限値は、黒鉛の理論値である２．２６ｇ／ｃｍ^{3}である。

真密度が上記範囲内であると、炭素の結晶性が低過ぎず、二次電池とした場合の二次電池の初期不可逆容量の増大を抑制できる。

[0124]（有機化合物被覆炭素材のアスペクト比）

本発明の有機化合物被覆炭素材の粉末状態でのアスペクト比は、理論上１以上であり、好ましくは１．１以上であり、より好ましくは１．２以上である。また、好ましくは１０以下であり、より好ましくは８以下であり、更に好ましくは５以下であり、特に好ましくは３以下である。

アスペクト比が上記範囲内であると、極板化した際に、有機化合物被覆炭素材を含むスラリーの筋引きが起こりづらく、均一な塗布面が得られ、二次電池の高電流密度充放電特性の低下を回避する傾向がある。

[0125] 本明細書において、アスペクト比は、３次元的に観察したときの有機化合物被覆炭素材粒子の最長となる径Ａ、それと直交する径のうち最短となる径Ｂとしたとき、Ａ／Ｂで求めた値とする。

有機化合物被覆炭素材粒子の観察は、拡大観察ができる走査型電子顕微鏡で行う。厚さ５０μｍ以下の金属の端面に固定した任意の５０個の粒子を選択し、それぞれについて試料が固定されているステージを回転、傾斜させて、Ａ、Ｂを測定し、Ａ／Ｂの平均値を求める。

[0126]（有機化合物被覆炭素材のラマンＲ値）

本発明の有機化合物被覆炭素材のラマンＲ値は、好ましくは０．１以上であり、より好ましくは０．１５以上であり、更に好ましくは０．２以上である。また、好ましくは０．６以下であり、より好ましくは０．５以下であり、更に好ましくは０．４以下である。

[0127] ラマンＲ値が上記範囲内であると、有機化合物被覆炭素材粒子表面の結晶性は高くなりにくく、高密度化した場合に負極板と平行方向に結晶が配向しづらくなり、負荷特性の低下を回避する傾向がある。ラマンＲ値が上記範囲

内であると、粒子表面の結晶性が乱れづらく、電解液との反応性を抑制し、充放電効率の低下やガス発生の増加を回避できる傾向がある。

[0128]（有機化合物被覆炭素材の最大粒径ｄｍａｘ）

本発明の有機化合物被覆炭素材の最大粒径ｄｍａｘは、好ましくは２００μｍ以下であり、より好ましくは１５０μｍ以下であり、更に好ましくは１２０μｍ以下であり、特に好ましくは１００μｍ以下である。

ｄｍａｘが上記範囲内であると、極板化した際に、筋引きなどの工程上の不都合を抑制する傾向がある。

本明細書において、最大粒径ｄｍａｘは、体積基準平均粒径ｄ５０の測定の際に得られた粒度分布において、粒子が測定された最も大きい粒径の値とする。

[0129]（有機化合物被覆炭素材の粒径ｄ１０）

本発明の有機化合物被覆炭素材の体積基準で測定した粒径の小さい粒子側から累積１０％に相当する粒径ｄ１０は、好ましくは１μｍ以上、より好ましくは２μｍ以上、更に好ましくは３μｍ以上、特に好ましくは５μｍ以上、最も好ましくは７μｍ以上である。また、好ましくは３０μｍ以下であり、より好ましくは２０μｍ以下であり、更に好ましくは１７μｍ以下である。

粒径ｄ１０が上記範囲内であると、粒子の凝集傾向が強くなり過ぎず、スラリー粘度上昇などの工程上の不都合の発生、二次電池における電極強度の低下、初期充放電効率の低下を回避できる。粒径ｄ１０が上記範囲内であると、高電流密度充放電特性の低下、低温入出力特性の低下も回避する傾向がある。

本明細書において、粒径ｄ１０は、体積基準平均粒径ｄ５０の測定の際に得られた粒度分布において、粒子の頻度％が小さい粒径から積算で１０％となった値とする。

[0130]（有機化合物被覆炭素材の粒径ｄ９０）

本発明の有機化合物被覆炭素材の体積基準で測定した粒径の小さい粒子側

から累積９０％に相当する粒径ｄ９０は、好ましくは１５μｍ以上であり、より好ましくは１８μｍ以上であり、更に好ましくは２０μｍ以上であり、特に好ましくは２５μｍ以上である。また、好ましくは１００μｍ以下であり、より好ましくは７０μｍ以下であり、更に好ましくは６０μｍ以下であり、特に好ましくは５０μｍ以下であり、最も好ましくは４５μｍ以下である。

粒径ｄ９０が上記範囲内であると、二次電池における電極強度の低下や初期充放電効率の低下を回避でき、スラリーの塗布時の筋引きなどの工程上の不都合の発生、高電流密度充放電特性の低下、低温入出力特性の低下も回避できる傾向がある。

本明細書において、粒径ｄ９０は、体積基準平均粒径ｄ５０の測定の際に得られた粒度分布において、粒子の頻度％が小さい粒径から積算で９０％となった値とする。

[0131]（有機化合物被覆炭素材の有機化合物の溶出量）

本発明の有機化合物被覆炭素材の有機化合物の溶出量は、有機化合物被覆炭素材に含有される有機化合物１００質量％中、好ましくは２０質量％以下であり、より好ましくは１５質量％以下であり、更に好ましくは１０質量％以下であり、特に好ましくは５質量％以下である。

溶出量が上記範囲内であると、有機化合物が高温保存や充放電サイクルの際に剥がれにくくなり、保存特性や充放電サイクル特性が低下を効果的に抑制できる。

[0132] 本明細書において、有機化合物の溶出量は、塩を含まないエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（体積比＝３０：７０）に、有機化合物被覆炭素材を２５℃で５時間浸漬した後、上澄みを回収して、ＧＰＣにおける１００％溶出した場合のピーク強度に対する、溶出成分のピーク強度の割合で求めた値とする。

[0133]〔負極〕

本発明の負極（以下、適宜「電極シート」という。）は、集電体と、該集

電体上に形成された活物質層とを含み、該活物質層が、少なくとも本発明の有機化合物被覆炭素材を含む。活物質層は、好ましくは更にバインダを含む。

[0134] バインダは、活物質層の電解液に対する膨潤性を低減する観点から、分子内にオレフィン性不飽和結合を有するものが好ましい。その具体例としては、例えば、スチレン－ブタジエンゴム、スチレン・イソプレン・スチレンゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体などが挙げられる。中でも、入手の容易性の観点から、スチレン－ブタジエンゴムが好ましい。

[0135] オレフィン性不飽和結合を有するバインダと本発明の有機化合物被覆炭素材とを組み合わせて用いることにより、負極板の強度を高くすることができる。負極の強度が高いと、充放電による負極の劣化が抑制され、サイクル寿命を長くすることができる。

[0136] 分子内にオレフィン性不飽和結合を有するバインダは、機械的強度と可撓性の観点から、分子量が大きいものか、不飽和結合の割合が大きいものが好ましい。

分子量が大きいバインダの場合、その重量平均分子量は、好ましくは１万以上であり、より好ましくは５万以上である。また、好ましくは１００万以下であり、より好ましくは３０万以下である。

不飽和結合の割合が大きいバインダの場合、バインダの１ｇあたりのオレフィン性不飽和結合のモル数は、好ましくは２．５×１０$^{-7}$モル以上であり、より好ましくは８×１０$^{-7}$モル以上である。また、好ましくは１×１０$^{-6}$モル以下であり、より好ましくは５×１０$^{-6}$モル以下である。

バインダは、これらの重量平均分子量に関する規定と不飽和結合の割合に関する規定のうち、少なくともいずれか一方を満たしていればよいが、両方の規定を同時に満たすものが好ましい。

[0137] オレフィン性不飽和結合を有するバインダの不飽和度は、好ましくは１５％以上であり、より好ましくは２０％以上であり、更に好ましくは４０％以

上である。また、好ましくは９０％以下であり、より好ましくは８０％以下である。

本明細書において、不飽和度は、ポリマーの繰り返し単位に対する二重結合の割合（％）とする。

本発明において、オレフィン性不飽和結合を有さないバインダも併用することができる。オレフィン性不飽和結合を有さないバインダの混合量は、オレフィン性不飽和結合を有するバインダ１００質量部に対して、好ましくは１５０質量部以下であり、より好ましくは１２０質量部以下である。

オレフィン性不飽和結合を有さないバインダを併用することにより、塗布性を向上することができる。

[0138] オレフィン性不飽和結合を有さないバインダとしては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、澱粉、カラギナン、プルラン、グアーガム、ザンサンガム（キサンタンガム）等の増粘多糖類、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のビニルアルコール類、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等のポリ酸又はこれらポリマーの金属塩、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのアルカン系ポリマー又はこれらの共重合体などが挙げられる。

[0139] 本発明の負極は、本発明の有機化合物被覆炭素材とバインダとを分散媒に分散させてスラリーとし、これを集電体に塗布することにより形成される。分散媒としては、アルコールなどの有機溶媒や水を用いることができる。

[0140] このスラリーには、所望により更に導電剤を加えてもよい。導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラック、平均粒径１μｍ以下のＣｕ、Ｎｉ又はこれらの合金からなる微粉末などが挙げられる。導電剤の添加量は、本発明の有機化合物被覆炭素材１００質量部に対して、好ましくは１０質量部以下である。

[0141] スラリーを塗布する集電体としては、例えば、圧延銅箔、電解銅箔、ステンレス箔等の金属薄膜が挙げられる。集電体の厚さは、好ましくは４μｍ以

上であり、より好ましくは６μｍ以上である。また、好ましくは３０μｍ以下であり、より好ましくは２０μｍ以下である。

[0142] このスラリーを、例えば、集電体である厚さ２０μｍの銅箔上に、負極材料が１０．０±０．３ｍｇ／ｃｍ^{2}付着するように、ドクターブレードを用いて幅５ｃｍに塗布し、１１０℃で３０分乾燥後、直径２０ｃｍのローラを用いてロールプレスして、活物質層の密度が１．６０±０．０３ｇ／ｃｍ^{3}になるよう調整することで電極シートを得ることができる。

[0143] スラリーを集電体上に塗布した後、好ましくは６０℃以上、より好ましくは８０℃以上、好ましくは２００℃以下、より好ましくは１９５℃以下の温度で、乾燥空気又は不活性雰囲気下で乾燥し、活物性層を形成する。

[0144] 活物質層の厚さは、好ましくは５μｍ以上であり、より好ましくは２０μｍ以上であり、更に好ましくは３０μｍ以上である。また、好ましくは２００μｍ以下であり、より好ましくは１００μｍ以下であり、更に好ましくは７５μｍ以下である。

活物質層の厚さが上記範囲内であると、有機化合物被覆炭素材の粒径との兼ね合いから負極としての実用性に優れ、高密度の電流値に対する十分なＬｉの吸蔵・放出の機能を得ることができる。

[0145] 活物質層における有機化合物被覆炭素材の密度は、用途により異なる。容量を重視する用途では、この密度は好ましくは１．４５ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、より好ましくは１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、更に好ましくは１．５５ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、特に好ましくは１．６ｇ／ｃｍ^{3}以上である。また、好ましくは１．９ｇ／ｃｍ^{3}以下である。

密度が上記範囲内であると、単位体積あたりの電池の容量は充分確保でき、レート特性も低下しづらくなる。

[0146] 以上説明した本発明の有機化合物被覆炭素材を用いて非水系二次電池用負極を作製する場合、その手法や他の材料の選択については、特に制限されない。また、この負極を用いてリチウムイオン二次電池を作製する場合も、リチウムイオン二次電池を構成する正極、電解液等の電池構成上必要な部材の

選択については特に制限されない。

[0147] 以下、本発明の有機化合物被覆炭素材を用いたリチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池の詳細を例示する。使用し得る材料や作製の方法等は以下の具体例に限定されるものではない。

[0148] 〔二次電池〕

本発明の二次電池、特にリチウムイオン二次電池の基本的構成は、従来公知のリチウムイオン二次電池と同様である。二次電池は、通常、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、負極及び電解質を含む。負極としては、上述した本発明の負極を用いる。

正極は、正極活物質及びバインダを含む正極活物質層を、集電体上に形成したものである。

[0149] 正極活物質としては、リチウムイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電時に吸蔵、放出できる金属カルコゲン化合物などが挙げられる。金属カルコゲン化合物としては、例えば、バナジウムの酸化物、モリブデンの酸化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、タングステンの酸化物などの遷移金属酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの硫化物、チタンの硫化物、ＣｕＳなどの遷移金属硫化物、$NiPS_3$、$FePS_3$等の遷移金属のリン－硫黄化合物、VSe_2、$NbSe_3$などの遷移金属のセレン化合物、$Fe_{0.25}V_{0.75}S_2$、$Na_{0.1}CrS_2$などの遷移金属の複合酸化物、$LiCoS_2$、$LiNiS_2$などの遷移金属の複合硫化物等が挙げられる。これらの正極活物質は、単独で用いても複数を混合して用いてもよい。

中でも、V_2O_5、V_5O_{13}、VO_2、Cr_2O_5、MnO_2、TiO_2、MoV_2O_8、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、TiS_2、V_2S_5、$Cr_{0.25}V_{0.75}S_2$、$Cr_{0.5}V_{0.5}S_2$が好ましく、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、これらの遷移金属の一部を他の金属で置換したリチウム遷移金属複合酸化物がより好ましい。

[0150] 正極活物質を結着するバインダとしては、例えば、シリケート、水ガラス等の無機化合物、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等の

不飽和結合を有さない樹脂などが挙げられる。中でも、不飽和結合を有さない樹脂が好ましい。正極活物質を結着する樹脂として不飽和結合を有さない樹脂を用いると、酸化反応時の分解を抑制できる。これらの樹脂の重量平均分子量は、通常１万以上であり、好ましくは１０万以上である。また、通常３００万以下であり、好ましくは１００万以下である。

[0151] 正極活物質層中には、電極の導電性を向上させるために、導電材を含有させてもよい。導電材としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末、各種の金属の繊維、粉末、箔などが挙げられる。

[0152] 正極板は、負極の製造と同様の手法で、正極活物質やバインダを分散媒でスラリー化し、集電体上に塗布、乾燥することにより形成する。

正極の集電体としては、例えば、アルミニウム、ニッケル、ステンレススチール（ＳＵＳ）などが挙げられる。

[0153] 電解質としては、非水系溶媒にリチウム塩を溶解させた非水系電解液、この非水系電解液を有機高分子化合物等によりゲル状、ゴム状又は固体シート状にしたものなどが用いられる。

[0154] 非水系電解液に使用される非水系溶媒としては、例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類；１，２－ジメトキシエタン等の鎖状エーテル類；テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、１，３－ジオキソラン等の環状エーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類；γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等の環状エステル類などが挙げられる。これらの非水系溶媒は、いずれか１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

混合溶媒の場合は、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒の組み合わせが好ましい。混合溶媒中の環状カーボネートが、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒であることが、低温でも高い

イオン電導度を発現でき、低温充電特性が向上するという観点から、より好ましい。

中でも、プロピレンカーボネートの割合が、非水系溶媒１００質量％中、２質量％以上８０質量％以下が好ましく、５質量％以上７０質量％以下がより好ましく、１０質量％以上６０質量％以下が更に好ましい。プロピレンカーボネートの割合が下限値以上であると、低温でのイオン電導度の低下を抑制できる。プロピレンカーボネートの割合が上限値以下であると、黒鉛系電極を用いた場合に、リチウムイオンに溶媒和したプロピレンカーボネートが黒鉛相間へ共挿入することによる黒鉛系負極活物質の層間剥離劣化を抑制でき、十分な容量が得られる。

[0155] 非水系電解液に使用されるリチウム塩としては、例えば、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒなどのハロゲン化物、$LiClO_4$、$LiBrO_4$、$LiClO_4$などの過ハロゲン酸塩、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$などの無機フッ化物塩などの無機リチウム塩、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$などのパーフルオロアルカンスルホン酸塩、Ｌｉトリフルオロスルフォンイミド（$(CF_3SO_2)_2NLi$）などのパーフルオロアルカンスルホン酸イミド塩などの含フッ素有機リチウム塩などが挙げられる。リチウム塩は、単独で用いても、２種以上を混合して用いてもよい。中でも、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$が好ましい。

[0156] 非水系電解液中におけるリチウム塩の濃度は、通常０．５モル／Ｌ以上であり、２．０モル／Ｌ以下である。

[0157] 上述の非水系電解液に有機高分子化合物を含ませ、ゲル状、ゴム状又は固体シート状にして使用する場合、有機高分子化合物の具体例としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物；ポリエーテル系高分子化合物の架橋体高分子；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどのビニルアルコール系高分子化合物；ビニルアルコール系高分子化合物の不溶化物；ポリエピクロルヒドリン；ポリフォスファゼン；ポリシロキサン；ポリビニルピロリドン、ポリビニリデン

カーボネート、ポリアクリロニトリルなどのビニル系高分子化合物；ポリ（ω－メトキシオリゴオキシエチレンメタクリレート）、ポリ（ω－メトキシオリゴオキシエチレンメタクリレート－ｃｏ－メチルメタクリレート）、ポリ（ヘキサフルオロプロピレン－フッ化ビニリデン）等のポリマー共重合体などが挙げられる。

[0158] 上述の非水系電解液は、更に被膜形成剤を含んでいてもよい。被膜形成剤の具体例としては、例えば、ビニレンカーボネート、ビニルエチルカーボネート、メチルフェニルカーボネートなどのカーボネート化合物、エチレンサルファイド、プロピレンサルファイドなどのアルケンサルファイド；１，３－プロパンスルトン、１，４－ブタンスルトンなどのスルトン化合物；マレイン酸無水物、コハク酸無水物などの酸無水物などが挙げられる。

非水系電解液は、更に、ジフェニルエーテル、シクロヘキシルベンゼン等の過充電防止剤を含んでいてもよい。

[0159] 上記添加剤を用いる場合、その含有率は、非水系電解液１００質量％中、通常１０質量％以下であり、好ましくは８質量％以下であり、より好ましくは５質量％以下であり、更に好ましくは２質量％以下である。

上記添加剤の含有率が上記範囲内であると、初期不可逆容量の増加、低温特性の低下、レート特性の低下等、他の電池特性の悪影響を低減できる。

[0160] 電解質として、リチウムイオン等のアルカリ金属カチオンの導電体である高分子固体電解質を用いることもできる。高分子固体電解質としては、例えば、前述のポリエーテル系高分子化合物にリチウムの塩を溶解させたもの、ポリエーテルの末端水酸基がアルコキシドに置換されているポリマーなどが挙げられる。

[0161] 正極と負極との間には、通常、電極間の短絡を防止するために、多孔膜や不織布などの多孔性のセパレータを介在させる。この場合、非水系電解液は、多孔性のセパレータに含浸させて用いる。セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエーテルスルホンなどが挙げられる。中でも、ポリオレフィンが好ましい。

[0162] 本発明の二次電池の形態は特に制限されない。例えば、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が挙げられる。

これらの形態の電池を任意の外装ケースに収めることにより、コイン型、円筒型、角型等の任意の形状にして用いることができる。

[0163] 本発明の二次電池を組み立てる手順は、電池の構造に応じて適切な手順で組み立てればよい。例えば、外装ケース上に負極を載せ、その上に電解液とセパレータを設け、更に負極と対向するように正極を載せて、ガスケット、封口板と共にかしめて電池にすることができる。

実施例

[0164] 次に実施例により本発明の具体的態様を更に詳細に説明する。発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0165] ［測定方法］

＜積算細孔容積＞

水銀ポロシメトリー用の装置として、水銀ポロシメータ（機種名「オートポア９５２０」、マイクロメリテックス社製）を用い、炭素材を０．２ｇ前後の値となるように秤量し、パウダー用セルに封入し、２５℃、真空下（５０μｍＨｇ以下）にて１０分間脱気して前処理を実施した。次いで、４ｐｓｉａ（約２８ｋＰａ）に減圧して前記セルに水銀を導入し、圧力を４ｐｓｉａ（約２８ｋＰａ）から４００００ｐｓｉａ（約２８０ＭＰａ）までステップ状に昇圧させた後、２５ｐｓｉａ（約１７０ｋＰａ）まで降圧させた。昇圧時のステップ数は８０点以上とし、各ステップでは１０秒の平衡時間の後、水銀圧入量を測定した。こうして得られた水銀圧入曲線からＷａｓｈｂｕｒｎの式を用い、細孔分布を算出し、細孔径１０ｎｍ以上８００ｎｍ以下の積算細孔容積を求めた。水銀の表面張力（γ）は、４８５ｄｙｎｅ／ｃｍ、接触角（φ）は、１４０°として算出した。

[0166] ＜ＤＢＰ吸油量＞

ＩＳＯ　４５４６に準拠し、炭素材を４０ｇ投入し、滴下速度４ｍＬ／分、回転数１２５ｒｐｍ、設定トルク５００Ｎ・ｍとして、「アブソープトメーターＥ型」（ブラベンダー社製）を用いて、ＤＢＰ吸油量を測定した。

[0167] ＜ＢＥＴ比表面積（ＳＡ）＞

比表面積測定装置「マックソーブＨＭ　ＭＯＤＥＬ－１２１０」（マウンテック社製）を用いて、試料に対して窒素流通下１００℃、３０分の予備減圧乾燥を行った後、液体窒素温度まで冷却し、窒素ガスを用い、ＢＥＴ１点法により比表面積（ＳＡ）を測定した。

[0168] ［実施例１］

鱗片状天然黒鉛に粉砕ローターを有する球形化装置を用いて機械的作用を与え、体積基準平均粒径ｄ５０が１６．３μｍの球形化黒鉛を得た。得られた球形化黒鉛を、ＣＩＰ成形機を用いて圧力２０００ｋｇｆ／ｃｍ^2、２５℃で１分間、等方的加圧処理を行った後、解砕して原料炭素材（ａ）を得た。

この原料炭素材（ａ）１００質量部に、ポリビニルアルコール（平均重合度５００）０．４質量％水溶液を１００質量部を加えて（原料炭素材（ａ）１００質量部に対して、ポリビニルアルコール０．４質量部）、１時間混合した後、－０．１ＭＰａの減圧下で１２０℃で乾燥させて、本発明の有機化合物被覆炭素材（Ａ－１）を得た。

得られた有機化合物被覆炭素材（Ａ－１）の積算細孔容積、ＤＢＰ吸油量及びＢＥＴ比表面積の測定結果を表１に示す。

[0169] ［比較例１］

実施例１で用いた等方圧加圧処理前の球形化黒鉛について、積算細孔容積、ＤＢＰ吸油量及びＢＥＴ比表面積の測定結果を表１，２に示す。

[0170] ［比較例２］

球形化黒鉛に等方圧加圧処理を行うことなくポリビニルアルコール水溶液と混合したこと以外は実施例１と同様に行って、比較例の有機化合物被覆炭素材（Ｘ－１）を得た。

得られた有機化合物被覆炭素材（Ｘ－１）の積算細孔容積、ＤＢＰ吸油量

及びＢＥＴ比表面積の測定結果を表１に示す。

[0171] ［比較例３］

実施例１で球形化黒鉛に等方圧加圧処理を行って得られた原料炭素材（ａ）について、積算細孔容積、ＤＢＰ吸油量、及びＢＥＴ比表面積の測定結果を表１，２に示す。

[0172] ［実施例２］

ポリビニルアルコールをポリアリルアミン（平均分子量１５０００）に変更した以外は、実施例１と同様に操作し、本発明の有機化合物被覆炭素材（Ａ－２）を得た。

得られた有機化合物被覆炭素材（Ａ－２）の積算細孔容積、ＤＢＰ吸油量及びＢＥＴ比表面積の測定結果を表２に示す。

[0173] ［比較例４］

ポリビニルアルコールをポリアリルアミン（平均分子量１５０００）に変更した以外は、比較例２と同様に操作し、本発明の有機化合物被覆炭素材（Ｘ－２）を得た。

得られた有機化合物被覆炭素材（Ｘ－２）の積算細孔容積、ＤＢＰ吸油量及びＢＥＴ比表面積の測定結果を表２に示す。

[0174] [表1]

	等方的加圧処理の有無	ポリビニルアルコール添加量[質量部]	積算細孔容積[mL/g]	DBP吸油量[mL/100g]	BET比表面積[m^2/g]
実施例1	有	0.4	0.067	45.3	4.4
比較例1	無	—	0.121	48.5	6.3
比較例2	無	0.4	0.129	47.0	4.6
比較例3	有	—	0.062	45.3	6.2

[0175]

[表2]

	等方的加圧処理の有無	ポリアリルアミン添加量[質量部]	積算細孔容積[mL/g]	DBP吸油量[mL/100g]	BET比表面積[m^2/g]
実施例2	有	0.4	0.065	45.0	4.3
比較例1	無	−	0.121	48.5	6.3
比較例4	無	0.4	0.126	47.6	4.0
比較例3	有	−	0.062	45.3	6.2

[0176] 実施例１の有機化合物被覆炭素材（Ａ－１）及び実施例２の有機化合物被覆炭素材（Ａ－２）は、原料炭素材（ａ）のベーサル面をポリビニルアルコール系樹脂由来の化合物及びポリアリルアミン系樹脂由来の化合物がそれぞれ被覆していることをトルエンガスを用いて吸着等温線と吸着熱とを同時測定することで確認した。

[0177] ［電池性能の評価］

実施例１～２及び比較例１～４の炭素材を負極材として用いて、以下の方法で二次電池を作製し、以下の評価を行った。評価結果を表３及び表４に示す。

[0178] ＜電極シートの作製＞

各々の負極材を用い、活物質層の密度１．６０±０．０３ｇ／ｃｍ^{3}の活物質層を有する極板を作製した。具体的には、負極材２０．００±０．０２ｇに、０．７質量％カルボキシメチルセルロースナトリウム塩水溶液２０．００±０．０２ｇ（固形分換算で０．１４ｇ）及びスチレン・ブタジエンゴム水性ディスパージョン０．４２±０．０２ｇ（固形分換算で０．２ｇ）を混合し、「あわとり練太郎」（シンキー社製）で５分間撹拌し、３０秒脱泡してスラリーを得た。

[0179] このスラリーを、集電体である厚さ１０μｍの銅箔上に、負極材が１０．１０±０．３ｍｇ／ｃｍ^{2}付着するように、ダイ塗工機用いて幅１０ｃｍに塗布し、直径２０ｃｍのローラを用いてロールプレスして、活物質層の密度が

１．６０±０．０３ｇ／ｃｍ^{3}になるよう調整し電極シートを得た。

[0180] ＜初期効率の評価＞

〈非水系電解液二次電池（２０１６コイン型電池）の作製〉

上記方法で作製した電極シートを直径１２．５ｍｍの円盤状に打ち抜いて負極とした。リチウム金属箔を直径１４ｍｍの円板状に打ち抜き対極（正極）とした。両極の間には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（体積比＝３０：７０）に、ＬｉＰＦ$_6$を１モル／Ｌになるように溶解させ、ビニレンカーボネートを２質量％添加した電解液を含浸させたセパレータ（多孔性ポリエチレンフィルム製）を置き、２０１６コイン型電池をそれぞれ作製した。

[0181] 〈初期効率の測定・評価〉

作製した非水系電解液二次電池を、２５℃において２４時間静置後、２５℃で０．０４Ｃに相当する定電流でリチウム対極に対して５ｍＶまで充電した。その後、５ｍＶの定電圧で０．００４Ｃになるまで充電を実施し、０．０８Ｃの定電流で１．５Ｖまで放電した。これを３回繰り返し、コイン電池評価を完了させた。（１サイクル目の放電容量）÷（１サイクル目の充電容量）×１００から、初期効率（％）を求めた。

[0182] ＜高速充電特性の評価＞

〈非水系電解液二次電池（２０１６コイン型電池）の作製〉

上述の方法で作製した電極シートを直径１２．５ｍｍの円盤状に打ち抜き、負極とした。リチウム金属箔を直径１４ｍｍの円板状に打ち抜き対極（正極）とした。両極の間には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（体積比＝３０：７０）に、ＬｉＰＦ$_6$を１モル／Ｌになるように溶解させ、ビニレンカーボネートを０．５質量％添加した電解液を含浸させたセパレータ（多孔性ポリエチレンフィルム製）を置き、２０１６コイン型電池をそれぞれ作製した。

[0183] 〈高速充電特性の評価〉

作製した非水系電解液二次電池を、２５℃において２４時間静置後、２５

℃で０．０４Ｃに相当する定電流でリチウム対極に対して５ｍＶまで充電した。その後、５ｍＶの定電圧で０．００４Ｃになるまで充電を実施し、０．０８Ｃの定電流で１．５Ｖまで放電した。これを３回繰り返した後、４サイクル目は２５℃で３Ｃに相当する定電流で充電容量値が３６０ｍＡｈ／ｇとなるまでＣＣ充電し、０．０８Ｃの定電流で１．５Ｖまで放電を行った。４サイクル目の放電容量を初回サイクルの放電容量で割った値から高速充電特性（％）を求めた。

[0184] [表3]

	負極材	初期効率[%]	高速充電特性[%]
実施例1	有機化合物被覆炭素材(A－1)	92.7	85.2
比較例1	球形化天然黒鉛	91.4	84.7
比較例2	有機化合物被覆炭素材(X－1)	92.7	84.6
比較例3	原料炭素材(a)	91.5	86.0

[0185] [表4]

	負極材	初期効率[%]
実施例2	有機化合物被覆炭素材(A－2)	92.7
比較例1	球形化天然黒鉛	91.4
比較例4	有機化合物被覆炭素材(X－2)	92.0
比較例3	原料炭素材(a)	91.5

[0186] 表１～４より、本発明の有機化合物被覆炭素材によれば、初期効率と高速充電特性に優れた二次電池を得ることができることが分かる。

[0187] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、２０２２年２月１６日付で出願された日本特許出願２０２２－０２２２３０に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

[請求項1] 炭素材を有機化合物で被覆してなる有機化合物被覆炭素材であって、水銀ポロシメータで測定された細孔径１０ｎｍ以上８００ｎｍ以下の範囲の積算細孔容積が０．１０ｍＬ／ｇ以下である、有機化合物被覆炭素材。

[請求項2] ＤＢＰ吸油量が、４６ｍＬ／１００ｇ以下である、請求項１に記載の有機化合物被覆炭素材。

[請求項3] 前記炭素材が、天然黒鉛である、請求項１又は２に記載の有機化合物被覆炭素材。

[請求項4] 前記有機化合物が、炭素材のベーサル面に被覆されている、請求項１～３のいずれか１項に記載の有機化合物被覆炭素材。

[請求項5] 前記有機化合物が、ポリビニルアルコール系樹脂由来の化合物である、請求項１～４のいずれか１項に記載の有機化合物被覆炭素材。

[請求項6] 以下の工程（１）及び工程（２）を含む、有機化合物被覆炭素材の製造方法。

工程（１）：炭素材を加圧する工程

工程（２）：工程（１）で得られた炭素材と有機化合物原料とを混合する工程

[請求項7] 前記炭素材が、天然黒鉛である、請求項６に記載の有機化合物被覆炭素材の製造方法。

[請求項8] 前記有機化合物原料が、ポリビニルアルコール系樹脂である、請求項６又は７に記載の有機化合物被覆炭素材の製造方法。

[請求項9] 前記工程（１）における加圧時の温度が、０℃以上６０℃以下である、請求項６～８のいずれか１項に記載の有機化合物被覆炭素材の製造方法。

[請求項10] 集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを含み、該活物質層が、請求項１～５のいずれか１項に記載の有機化合物被覆炭素材を含む、負極。

[請求項11] 正極、負極及び電解質を含む二次電池であって、該負極が、請求項１０に記載の負極である、二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/003530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/587(2010.01)i; ***C01B 32/21***(2017.01)i; ***H01M 4/133***(2010.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i
FI: H01M4/587; H01M4/133; H01M4/36 C; C01B32/21

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/587; C01B32/21; H01M4/133; H01M4/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-67641 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP) 17 April 2014 (2014-04-17) claims, paragraphs [0010], [0011], [0037], [0141]-[0143], [0148]	1-4, 6, 7, 9-11
Y		1-11
Y	JP 2016-225286 A (JFE CHEMICAL CORP) 28 December 2016 (2016-12-28) claims, paragraphs [0005], [0012], [0033]-[0047]	1-11
Y	JP 9-219188 A (SONY CORP) 19 August 1997 (1997-08-19) claims, paragraph [0016]	1-11
Y	JP 2002-117851 A (KAWASAKI STEEL CORP) 19 April 2002 (2002-04-19) claims, paragraphs [0004], [0011]	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 March 2023	**04 April 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/003530

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2014-67641 A	17 April 2014	(Family: none)	
JP 2016-225286 A	28 December 2016	(Family: none)	
JP 9-219188 A	19 August 1997	(Family: none)	
JP 2002-117851 A	19 April 2002	US 2002/0037451 A1 claims, paragraph [0008] EP 1178549 A2 KR 10-2002-0011108 A CN 1337752 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/003530

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/587(2010.01)i; C01B 32/21(2017.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i
FI: H01M4/587; H01M4/133; H01M4/36 C; C01B32/21

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M4/587; C01B32/21; H01M4/133; H01M4/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2014-67641 A (三菱化学株式会社) 17.04.2014 (2014-04-17) 特許請求の範囲，段落００１０，００１１，００３７，０１４１－０１４３，０１４８	１－４，６，７，９－１１
Y		１－１１
Y	JP 2016-225286 A (ＪＦＥケミカル株式会社) 28.12.2016 (2016-12-28) 特許請求の範囲，段落０００５，００１２，００３３－００４７	１－１１
Y	JP 9-219188 A (ソニー株式会社) 19.08.1997 (1997-08-19) 特許請求の範囲，段落００１６	１－１１
Y	JP 2002-117851 A (川崎製鉄株式会社) 19.04.2002 (2002-04-19) 特許請求の範囲，段落０００４，００１１	１－１１

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
23.03.2023	04.04.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
青木　千歌子 4X 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/003530

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-67641 A	17.04.2014	（ファミリーなし）	
JP 2016-225286 A	28.12.2016	（ファミリーなし）	
JP 9-219188 A	19.08.1997	（ファミリーなし）	
JP 2002-117851 A	19.04.2002	US 2002/0037451 A1 請求の範囲，[0008] EP 1178549 A2 KR 10-2002-0011108 A CN 1337752 A	